

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-136755  
(43)Date of publication of application : 20.07.1985

09/987413  
#4

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 58-251786 (71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD  
(22)Date of filing : 26.12.1983 (72)Inventor : KATO HITOSHI  
KORI SHUNTARO  
MACHIDA JUNJI

**(54) DRY TYPE DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a developer improved in fluidity, and stabilized in electrostatic charge even in repeated uses by adding a hydrophobic fine silica powder and a hydrophobic fine titania powder each in a specified weight ratio in a negatively chargeable toner as a posttreating agent.

**CONSTITUTION:** A hydrophobic fine silica powder of 100nm average particle diameter and a hydrophobic fine titania powder of 100nm average particle diameter and added in a silica to titania weight ratio of 1:5W1:1 to the toner of a developer composed of a positively chargeable carrier and the negatively chargeable toner each in an amt. of 0.05W1.0wt% and 0.1W3.0wt% of the toner, respectively. The addition of such a silica powder restrains deterioration of the initial chargeability and fluidity of the toner and the addition of the titania powder in combination with the silica powder prevents the demerit of the silica powder, that is, the rise of said charge amt. due to repeated uses of it with the increasing cycles of copying. As a result, the obtained developer is, on the whole, good in fluidity, and stabilized in charge amt. even in the repeated cycles of copying.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-136755

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月20日

G 03 G 9/08

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 静電潜像現像用乾式現像剤

⑯ 特 願 昭58-251786

⑰ 出 願 昭58(1983)12月26日

⑱ 発 明 者 加 藤 仁 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ  
カメラ株式会社内  
⑱ 発 明 者 郡 俊 太 郎 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ  
カメラ株式会社内  
⑱ 発 明 者 町 田 純 二 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ  
カメラ株式会社内  
⑲ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル  
社  
⑳ 代 理 人 弁理士 北 村 修

明 細 書

1 発明の名称

静電潜像現像用乾式現像剤

2 特許請求の範囲

正帯電性キャリアと負帯電性トナーとから成る静電潜像現像用乾式現像剤において、前記負帯電性トナーに、後処理剤として、トナーに対して0.05～1.0wt%の疎水性シリカ微粉末(平均粒子径100nm以下)と0.1～3.0wt%の疎水性酸化チタン微粉末(平均粒子径100nm以下)とを、両微粉末の重量比が1:5～1:1になる状態で添加してある静電潜像現像用乾式現像剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は、正帯電性キャリアと負帯電性トナーとから成る静電潜像現像用乾式現像剤に関する。

上記現像剤を電子写真複写機に適用する場合に、キャリア粒子とトナー粒子とを混合攪拌し、その摩擦帯電によつて両者を静電吸着させ、こ

れを静電潜像にカスケードさせるかあるいは磁力でブラシ状に配列させて静電潜像に摺擦させることにより現像を行つている。

ところが、トナー粒子は現像に伴つて消費されるものの、キャリア粒子が消費されずにそのまま繰り返して使用されることになるため、現像剤を長期間にわたつて使用するに伴い、現像に寄与しないトナー、いわゆるスペントトナーがキャリア粒子の表面に融着するようになり、それ起因し、トナー粒子を摩擦帯電させるキャリア粒子の能力が低下して現像画像の濃度低下やカブリを発生するなど、画像に悪影響を及ぼす欠点があり、現像剤の寿命が短くて早期に交換せざるを得ない欠点があつた。

そこで、スペントトナーのキャリア粒子表面への融着を防止して現像剤の寿命を長くするため、特公昭54-18219号公報や特開昭58-92542号公報で示されるように、トナーに、シリカやアルミナなどを添加して後処理したものがあるが、負帯電性トナーを用いる

現像剤においてこのような処理を行うと、コピーの繰返しに伴って帯電量が上昇し、それに起因して画像濃度の低下やキャリア粒子の付着を発生する欠点が経験された。

本発明は、上記の点に鑑み、流動性良好で、コピーの繰返しにかかわらず帯電量の安定した現像剤を提供できるようにすることを目的とする。

本発明は、上記目的を達成するために、冒頭に記載した現像剤において、負帯電性トナーに、後処理剤として疎水性シリカ微粉末と疎水性酸化チタン微粉末とを、両微粉末の重量比が1:5~1:1になる状態で添加してあることを特徴とする。

つまり、種々の実験の結果、疎水性シリカ微粉末のみを添加した場合には、前述のようにコピーの繰返しに伴って帯電量が上昇する欠点があり、そして、疎水性酸化チタン微粉末のみを添加した場合には、初期帯電量が低くなりすぎ、トナーの飛散が多くて実用化できない欠点があ

り、更に、親水性の後処理剤では処理直後と放置後の帯電量の変化が大きくなる欠点があり、天々において各種の欠点があるものの、疎水性シリカ微粉末と、単独では使用できないものと考えられる疎水性酸化チタン微粉末の両者を所定の重量比で添加することにより、両者夫々の欠点を互いに効果的に補って良好な結果が得られるであろうことを見出すに至つたのである。

即ち、詳述すれば、初期帯電量の低下や、流動性の低下を、疎水性シリカ微粉末の添加によつて抑制し、そして、コピーの繰返しに伴って帯電量が上昇するという疎水性シリカ微粉末の欠点を、疎水性酸化チタン微粉末のもつ、帯電量を低下させようとする特性を利用して防止し、全体として、流動性良好で、コピーの繰返しにかかわらず帯電量の安定した現像剤が得られるものと考えられるのである。

上記負帯電性トナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤を分散してなるものであり、また、それら以外に、電荷制御剤として、クロム含金油

溶性染料なども必要に応じて含有されるものである。

熱可塑性樹脂としては、ステレンアクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、及び、それらの各種誘導体、並びに、それらの混合物が使用できる。

以下、実施例、比較例及び比較実験結果について説明する。

#### (実施例1)

- 熱可塑性ポリエステル樹脂 100重量部  
(分子量(Mn:約600, Mw:約202500))
- カーボンブラックMA100 4重量部  
(三菱化成工業社製)
- スピロンブラックTOH 3重量部  
(保土ヶ谷化学社製)
- ビスコール550P 5重量部  
(三洋化成工業社製)

以上の原料をヘンシェルミキサーで良く混合した後、二軸押出混練機で混練、冷却後に粗粉砕してジェット粉砕機と風力分級機により粉砕

分級して粒径4~20 $\mu$ m、平均粒子径1.5 $\mu$ mのトナーを得た。これをトナーAとする。

#### (実施例2)

熱可塑性ポリエステル樹脂を熱可塑性ステレンアクリル酸エステル樹脂；分子量(Mn:約9500, Mw:約21500)に代えた以外は実施例1と同様にして粒径4~20 $\mu$ m、平均粒子径1.5 $\mu$ mのトナーを得た。これをトナーBとする。

上記トナーAに以下の後処理剤を所定量、あるいは適宜組合わせにより所定量づつ添加混合してサンプルトナーA/1~A/8を得た。(第1表参照)

- 疎水性シリカ、アエロジルR972:平均粒子径1.6 $\mu$ m (日本アエロジル社製)
- 疎水性シリカ、アエロジルR976:平均粒子径7 $\mu$ m (デグサ社製)
- 疎水性酸化チタン、アエロジルT805:平均粒子径30 $\mu$ m (デグサ社製)
- 親水性酸化チタン、アエロジルP-25:平

均粒子径30 $\mu$ m (デグサ社製)

○親水性シリカ、アエロジル200：平均粒子径12 $\mu$ m (日本アエロジル社製)

○疎水性酸化チタンB：平均粒子径2.0 $\mu$ m

親水性酸化チタン(帝國化工社製)をジメチルジクロロシランで疎水化処理したもの

○疎水性酸化チタンC：平均粒子径30 $\mu$ m

親水性酸化チタン(アエロジルP-25)

をアルミニウム系カップリング剤(AL-M(味の素社製))で疎水化処理したもの

○疎水性酸化チタンD：平均粒子径500 $\mu$ m

上記疎水性酸化チタンBと同じもので平均粒子径を大にしたもの

○疎水性シリカB：平均粒子径約500 $\mu$ m

親水性シリカ、FPS-1(シオノギ製薬社製)をジメチルジクロロシランで疎水化処理したもの

○疎水性シリカC：平均粒子径12 $\mu$ m

親水性シリカ(アエロジル200)をアルミニウム系カップリング剤(AL-M)で

疎水化処理したもの

また、上記トナーBに疎水性シリカ(アエロジルR976)：平均粒子径7 $\mu$ mと疎水性酸化チタン(アエロジルT805)：平均粒子径30 $\mu$ mとを混合添加してサンプルトナーA/9を得た。

上記9種類のサンプルトナーにおけるトナーに対する後処理剤の添加量(%表示であるがいずれもw/w%である)は下表の通りである。

(以下余白次回につ



第1表

サンプル A	原料トナー	後処理剤-1 (添加量)	後処理剤-2 (添加量)	備 考
1	A	R972(0.8%)		シリカ単独処理
2	A	R976(0.8%)		・ (粒径小・添加量少)
3	A	T805(0.4%)		チタン単独処理
4	A	R972(0.2%)	T805(0.2%)	シリカ・チタン2重処理
5	A	R976(0.05%)	T805(0.1%)	・
6	A	R976(0.08%)	T805(0.07%)	・ (添加量少)
7	A	R972(1.0%)	T805(3.0%)	・
8	A	R972(1.5%)	T805(3.5%)	・ (添加量多)
9	A	R976(0.2%)	T805(0.15%)	・ (チタン添加量少)
10	A	R972(0.1%)	T805(0.5%)	・ (チタン添加量多)
11	A	R972(0.2%)	P-25(0.4%)	・ (親水性チタン)
12	A	200(0.2%)	T805(0.4%)	・ (親水性シリカ)
13	A	R976(0.1%)	チタンB(0.8%)	・
14	A	R976(0.1%)	チタンD(0.5%)	・ (チタン添加量大)
15	A	シリカB(0.5%)	T805(0.4%)	・ (シリカ添加量大)
16	A	R976(0.1%)	チタンC(0.8%)	・ (シリカ・チタン2重処理)
17	A	シリカC(0.15%)	チタンC(0.8%)	・
18	A	シリカC(0.15%)	T805(0.8%)	・
19	B	R976(0.1%)	T805(0.8%)	・ (トナーの組成変更)

(※のもの本発明の実施例におけるトナーである。)

次に正帯電性キャリアの製法について説明する。

○スチレンアクリル樹脂 100重量部  
プライオライトACL(グッドイヤー社製)

○磁性粉 200重量部  
マビコブラックBL500(チタン工業社製)

○カーボンブラック 5重量部  
MA/00(三菱化成工業社製)

以上のものをボールミルで混合し、3本ロールで混練した後、ピンミルにより微粉砕し、その後風力分級機で分級して平均粒子径40 $\mu$ mの正帯電性キャリアを得た。

この正帯電性キャリア10重量部と、前述の負帯電性トナーを後処理剤で処理した各種サンプル夫々の90重量部とを短時間混合し、磁気刷子現像装置内へ充填して、装置動作時におけるトナーの飛散量を判別した。

また、上述同様に混合処理して現像剤を調製し、それら現像剤々々を用い、(+)帯電性Se系感

光体とテフロンテイングした加熱定着ロールとを備えた複写機を用いて磁気刷子現像法により静電潜像を現像して複写テストし、3万枚複写した後のトナーの帯電量を測定するとともにフィルムリングの発生状況を観察し、かつ、反射濃度計により、複写テスト初期の画像濃度と3万枚複写後の画像濃度とを測定した。

なお、前記複写機において、画像部電位( $V_0$ )は+600V、非画像部電位( $V_{12}$ )は+50~+100Vであり、そして、現像バイアス電位( $V_b$ )は+150Vである。

上記飛散量、長期複写テスト後の帯電量、画像濃度、長期複写テスト後の画像濃度、並びにトナー飛散発生の欄における記号としては、非常に少ないものを●、少ないものを○、多くて実用不可のものを×、極めて多いものを××夫々で示した。そして、総合判定の欄においては、結果が良好なものを○、不良なものを×で示した。

第2表

サンプル No.	初期帯電量	トナー飛散発生	複写テスト			総合判定
			トナー帯電量	初期画像濃度	長期テスト後	
1	-12 $\mu$ C/g		-13	1.3	1.0	×・帯電量上昇大、画像濃度低下大
2	-11	○	-15	1.4	1.1	×
3	-8	××				× 初期帯電量不足
4	-10	○	-11	1.4	1.8	○
5	-10	○	-11	1.4	1.8	○
6	-9	×	-14	1.4	1.4	×帯電量上昇大
7	-9	○	-12	1.4	1.8	○
8	-8	×	-11	1.4	1.4	×トナーの帯電不均一
9	-10	○	-14	1.8	1.1	×帯電量上昇大、画像濃度低下大
10	-8	××				×初期帯電量不足
11	-11 <sup>※</sup> (-5)	○→××				×トナー位置で帯電量減衰
12	-11 <sup>※</sup> (-7)	○→×				×
13	-10	○	-11	1.4	1.4	○
14	-12	○	-15	1.8	1.0	×帯電量上昇大、画像濃度低下大
15	-8	×				×初期帯電量不足
16	-10	○	-12	1.8	1.25	○
17	-9	○	-11	1.4	1.5	○
18	-10	○	-11	1.8	1.8	○
19	-10	○	-11	1.8	1.8	○

※サンプル11・12に関しては、トナーの帯電量が急激に( )内の値に減衰することが確認されている。

以上の結果から次の事が明らかである。

- ・一般的な疎水性シリカのみでは複写テスト中帯電量が極端に上昇し、画像濃度も大幅に低下する。(表1、2)
- ・疎水性酸化チタンのみでは初期帯電量が不足でトナー飛散の発生が顕著である。(表3)
- ・疎水性シリカと疎水性酸化チタンの2重処理でシリカ、酸化チタンの絶対量を増加したものはトナーの帯電不均一となりトナー飛散大である。(表8)
- ・上記2重処理で絶対量少なすぎるものは酸化チタンの効果なく帯電量が極端に上昇し、トナー飛散も多い。(表6)
- ・上記2重処理でシリカの比率大のものはシリカ単独の特性が強くなり帯電量が極端に上昇する。(表9)
- ・上記2重処理で酸化チタンの比率大のものは初期帯電量が不足である。(表10)
- ・上記2重処理で処理剤が親水性のものは帯電量が急激に減衰する。(表11、12)

・上記2重処理で酸化チタンの粒径大のものはシリカの影響大となり帯電量が極端に上昇する。(表4)

・上記2重処理でシリカ粒径大のものは初期帯電量が不足である。(表5)

なお、トナーサンプル4、5、7、13、16~19を用いた複写テストに際しては、複写テスト全般に渡って良好な画質の複写画像が得られることが確認されている。また、フィルムリング発生もほとんどないことが確認されている。

また、疎水性シリカ微粉末と疎水性酸化チタン微粉末とを、両者の重量比が1:5~1:1になる状態で混合しながら、疎水性シリカ微粉末の添加量を変化させたところ、0.05wt%未満では流動性が低下する傾向にあり、逆に1.0wt%を越えるとコピーの繰返しに伴って帯電量が上昇する傾向にあり、疎水性シリカ微粉末の絶対量としての添加量を0.05wt%~1.0wt%にすることが好ましいことが明らかであり、

更に、疎水性酸化チタン微粉末の添加量が多すぎる場合に、感光体表面を傷付ける虞があつたり、トナーへの混合不安定、並びに、トナーの初期帯電量が不充分であるといった問題があり、疎水性酸化チタン微粉末の絶対量としての添加量を0.1 wt%<sup>~3.0wt%</sup>にするのが好ましいことも明らかであつた。

一方、前記疎水性シリカ微粉末及び疎水性酸化チタン微粉末<sup>末</sup>の平均粒子径を変化させたところ、平均粒子径が100 $\mu$ mを超えた場合に、上述添加量内でも流動性並びにトナーへの混合いずれもが不良となり、両微粉末いずれにおいても平均粒子径を100 $\mu$ m以下にするのが好ましいことが明らかであつた。

代理人 弁理士 北村 修

## 7. 補正の内容

明細書中、第10頁、第12行目の「平均粒子径 $\mu$ 0mm」を「平均粒子径 $\mu$ 0 $\mu$ m」に訂正する。

代理人 弁理士 北村

修



## 手続補正書

昭和59年 / 月 / 日



特許庁 長官 殿

1. 事件の表示 59-25725  
昭和 年 第 号  
昭和58年12月28日付提出の特許願
2. 発明の名称  
静電潜像用乾式現像剤
3. 補正をする者  
事件との関係 特 許 出 願 人  
住 所 大阪府大阪市東区安土町2丁目3の番地  
大阪国際ビル  
名 称 (607) ミノルタカメラ株式会社
4. 代 理 人  
〒531  
住 所 大阪府大阪市大淀区豊崎5丁目8番1号  
北村特許ビル  
電話 大阪 (06) 374-1221(代)  
氏 名 (8097) 弁理士 北 村 修
5. 補正命令の日付  
昭和 年 月 日 (発送日)
6. 補正の対象  
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

